

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-062545

(43)Date of publication of application : 02.03.1990

(51)Int.Cl.

G03F 7/031
C08F 2/50

(21)Application number : 63-214426

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.08.1988

(72)Inventor : KUZE NAOHIRO
MATSUDA HIDEKI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the photosensitive resin compsn. which is high in curing rate, is good in preservable stability and is excellent in resolution by making combination use of the compd. expressed by the prescribed formula and 2, 4, 5-triallylimidazoryl dimer as a polymn. initiator.

CONSTITUTION: Styrene, etc., are used as a binder polymer having an α,β -unsatd. ethylenic monomer unit and an unsatd. compd. having at least one terminal ethylenic unsatd. group is used as a photopolymerizable monomer. The compd. expressed by the formula is selected for the photopolymn. initiator. In the formula, R1, R2 are respectively H1 and alkyl group and may be the same. For example, thioxanton or p-dimethylaminobenzoic acid, etc., are used. The compsn. is confined to the range of 30 to 70wt.% binder polymer, 20 to 60wt.% photopolymerizable monomer, and 0.1 to 10wt.% polymn. initiator. The photosensitive resin compsn. having extremely good characteristics is obtd. by this constitution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

1/11

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-62545

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)3月2日

G 03 F 7/031
C 08 F 2/50

MDN

7267-2H
8215-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 感光性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-214426

⑰ 出 願 昭63(1988)8月29日

⑱ 発 明 者 久 世 直 洋 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 松 田 英 樹 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

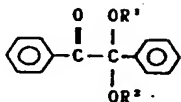
㉑ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 感光性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A) α, β -不飽和エチレン系単量体単位を有するバインダーポリマー、(B)光重合性モノマー及び(C)光重合開始剤を含有して成る感光性樹脂組成物において、該光重合開始剤として、(イ)一般式

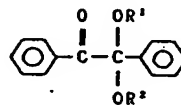


(式中の R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又はアルキル基であり、それらは同一であってもよい、たがいに異なってもよい)

で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種と(ロ)2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体の中から選ばれた少なくとも1種とを併用する

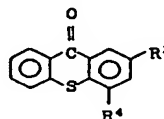
ことを特徴とする感光性樹脂組成物。

2 (A) α, β -不飽和エチレン系単量体単位を有するバインダーポリマー、(B)光重合性モノマー及び(C)光重合開始剤を含有して成る感光性樹脂組成物において、該光重合開始剤として、(イ)一般式



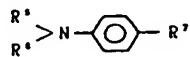
(式中の R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又はアルキル基であり、それらは同一であってもよい、たがいに異なってもよい)

で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種と(ロ)2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体の中から選ばれた少なくとも1種と(ハ)一般式



FP04-0358-
00W0-XX
04.11.02
SEARCH REPORT

(式中のR¹及びR²は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっているとしてもよい)で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種と(二)一般式



(式中のR³及びR⁴は、それぞれアルキル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なっているとしてもよく、R⁵はカルボキシル基、アルコキシカルボニル基又はニトリル基である)

で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種とを併用することを特徴とする感光性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規な感光性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、硬化速

イン類、ケトン類、キノン類、ジケトン類、アルキルオキシムエステル類など、あるいはそれらの併用系、例えばベンゾフェノン/ミヒラーズケトン、チオキサントン/芳香族アミン、2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体/ミヒラーズケトンなどが知られている。

しかしながら、これらの光重合開始剤においては、一般に硬化速度が十分ではなく、また、硬化速度と保存安定性を同時に満足するものは得られていない。さらに、ミヒラーズケトンは、360nm近傍に大きな吸収をもつため、紫外線照射により硬化させた場合、感光性樹脂層下部の硬化が十分ではなく、硬化後のラインが流れやすく、微細パターン作成には不適当である上、硬化膜強度が十分でないために、テンティング性に劣るなどの欠点がある。

例えば、2,4,5-トリアリールメチイミダゾリル二量体とp-アミノフェニルケトンとの併用系(特公昭48-38403号公報)では硬化速度が十分でないし、またチオキサントン又はそのアルキル若しく

度が極めて速く、かつ良好な保存安定性を有する上に、テンティング性や解像度に優れるなどの特徴を有し、特に印刷回路板作成に適したレジスト材料として好適な感光性樹脂組成物に関するものである。

従来の技術

近年、プリント配線板の製造やレリーフ版の製造には、感光性樹脂を用いたフォトレジスト法が用いられている。このフォトレジスト法においては、例えば、まず透明なフィルムなどの支持体上に、感光性樹脂組成物を塗布して感光性樹脂層を形成したのち、この感光性樹脂層を所望の画像を設けようとする基板表面に接するように積層し、次いで該感光樹脂層に、原面を介して活性光を照射して露光させたのち、未露光部分を溶剤又はアルカリ水溶液による現像処理により除去して、該原面に対応する画像を形成させる方法が、通常とられている。

このような用途に用いられる感光樹脂組成物に用いられる光重合開始剤としては、従来、ベンゾ

はハロゲン化誘導体とp-ジアルキルアミノ安息香酸又はそのエステル化物と2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体との3成分系(特開昭61-188533号公報)やチオキサントン又はその誘導体と2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンと2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体との3成分系(特開昭61-188534号公報)は、硬化速度が十分でない上、レジスト材料として用いた場合、その保存安定性、特にレジストを基板に密着させた状態で保存した場合の安定性に劣り、大幅な感度低下を免れないなどの欠点を有している。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような従来の感光性樹脂組成物が有する欠点を克服し、硬化速度が極めて速く、かつ良好な保存安定性を有する上、テンティング性や解像度に優れるなどの特徴を有する感光性樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、前記の優れた特徴を有する感光性樹脂組成物を開発するために鋭意研究を重ねた結果、光重合開始剤として、ベンゾインジアルキルエーテル類と2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体とを併用することにより、十分な硬化速度をもち、しかも、硬化後のラインの密着性が良好で、かつ十分なテンティング性をもつものが得られること、及びベンゾインジアルキルエーテル類と2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体とチオキサントン化合物とp-ジアルキルアミノ安息香酸誘導体の4成分を併用することにより、感度が著しく高い上に、保存安定性にも優れるものが得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A) α, β -不飽和エチレン系単量体単位を有するバインダーポリマー、(B)

光重合性モノマー及び(C)光重合開始剤を含有して成る感光性樹脂組成物において、該光重合開始剤として、(イ)一般式

1種と(ニ)一般式



(式中の R^1 及び R^2 は、それぞれアルキル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよく、 R^3 はカルボキシ基、アルコキシカルボニル基又はニトリル基である)。

で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種とを併用することを特徴とする感光性樹脂組成物を提供するものである。

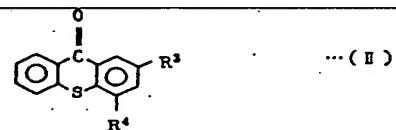
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明組成物における(A)成分のバインダーポリマーとしては、 α, β -不飽和エチレン系単量体単位を有する高分子量重合体が用いられる。該 α, β -不飽和エチレン系単量体単位を構成する単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチ



(式中の R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子又はアルキル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよい)。

で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種と(ロ)2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体の中から選ばれた少なくとも1種とを、又はこれらと、さらに(ハ)一般式



(式中の R^3 及び R^4 は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよい)で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも

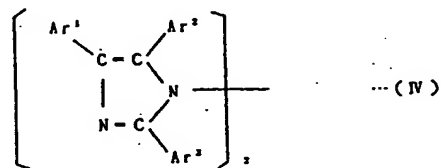
ルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクタルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、3,4-ジクロロスチレンなどのスチレン類、ビニルナフタレン類、エチレンやプロピレン、ブチレン、 $C_3 \sim C_8$ 及びそれ以上の α -オレフィン類、塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどの(メタ)アクリル酸誘導体、ビニル

メチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトンなどのビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドールなどのN-ビニル化合物などが挙げられる。これらの単量体は1種用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。特に、アルカリ可溶性のバインダーポリマーとするには、カルボキシル基を含む単量体、例えば(メタ)アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸半エステルなどの中から選ばれた少なくとも1種が併用される。

このようなアルカリ可溶性バインダーポリマー中に含まれるカルボキシル基の含有量は、カルボキシル基当量で、通常100~600、好ましくは200~450の範囲で選ばれる。ここでカルボキシル基当量とは、カルボキシル基1当量が含まれるグラム重量を意味する。さらにこのアルカリ可溶性バインダーポリマーは、その重量平均分子量が通常1,000~500,000、好ましくは20,000~200,000の範

で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも1種と(ロ)2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体とが併用される。前記(イ)成分の一般式(1)で表わされる化合物としては、例えばベンゾインジメチルエーテル、ベンゾインジエチルエーテル、ベンゾインジイソプロピルエーテルなどが好ましく挙げられ、これらの化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

また、(ロ)成分の2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体は、一般式

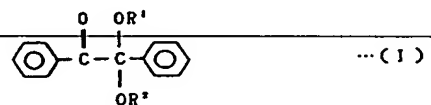


(式中の Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ置換基を有しない、又はハロゲン原子やアルコキシ基などの置換基を有するフェニル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよい)

囲で選ばれる。一方、アルカリ可溶性でないバインダーポリマーの場合は、その重量平均分子量は、通常10,000~500,000、好ましくは20,000~300,000の範囲で選ばれる。

本発明組成物における(B)成分の光重合性モノマーについては、末端エチレン性不飽和基を少なくとも1個有する不飽和化合物であればよく、特に制限はない。このような光重合性モノマーとしては、従来公知の化合物(特公昭55-38961号公報、特開昭58-88741号公報、特願昭62-224025号などに記載されている化合物)の中から任意のものを選択して用いることができる。

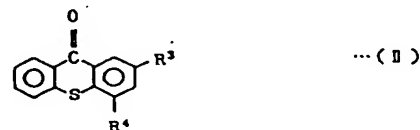
本発明組成物においては、(C)成分の光重合開始剤として、(イ)一般式



(式中の R^1 及び R^2 は前記と同じ意味をもつ)

で表わされる化合物であり、このようなものとしては、例えば2,4,5-トリフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾリル二量体、2-(o-エトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4-ジ(p-エトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾリル二量体などが挙げられる。これらの化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明組成物においては、該(C)成分の光重合開始剤として、前記(イ)成分及び(ロ)成分とともに、所望に比じ、さらに(ハ)一般式



(式中のR¹及びR²は前記と同じ意味をもつ)
 で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも
 1種と(二)一般式



(式中のR¹、R²及びR³は前記と同じ意味をもつ)
 で表わされる化合物の中から選ばれた少なくとも
 1種とを併用することができる。

前記(ハ)成分の一般式(II)で表わされる化合物
 としては、例えばチオキサントン、2-メチルチオ
 キサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソ
 プロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサ
 ントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイ
 ソプロピルチオキサントンなどのチオキサントンの
 アルキル化誘導体、2-クロロチオキサントン、
 2,4-ジクロロチオキサントンなどのチオキサント
 ンのハロゲン化誘導体などが挙げられる。これら
 の化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種

アルコール、ステアリアルアルコールなどの炭素数1
 ～18のアルコールを用いることができる。前記
 (二)成分の化合物は1種用いてもよいし、2種以
 上を組み合わせ用いてもよい。

本発明組成物における前記(A)成分のバインダ
 ーポリマーの含有量は、通常5～90重量%、好
 ましくは30～70重量%の範囲で選ばれ、また
 (B)成分の光重合性モノマーの含有量は、通常5
 ～90重量%、好ましくは20～60重量%の範
 囲で選ばれる。

さらに、(C)成分の光重合開始剤の含有量につ
 いては、(イ)成分と(ロ)成分の2成分併用系では、
 通常該組成物に対して、それぞれ0.1～10重量%
 の範囲で選ばれる。また、(イ)成分と(ロ)成分と
 (ハ)成分と(ニ)成分の4成分併用系では、通常該
 組成物に対して、それぞれ0.1～10重量%の範囲
 で選ばれるが、(ハ)成分と(ニ)成分との割合が、
 重量比で10:1ないし1:10の範囲にあるこ
 とが好ましい。

本発明においては、光重合開始剤として、前記

以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、前記(二)成分の一般式(III)で表わされる
 化合物としては、該式中のR³及びR⁵が炭素数1
 ～3のアルキル基であるものが好ましく、また、
 R³がアルコキシカルボニル基である場合には、
 そのアルキル基の炭素数が18以下のものが好ま
 しい。このようなものとしては、例えば、p-ジメ
 チルアミノ安息香酸、p-ジエチルアミノ安息香酸、
 p-ジイソプロピルアミノ安息香酸及びこれらとア
 ルコールとのエステル化物、p-ジメチルアミノベ
 ンゾニトリル、p-ジエチルアミノベンゾニトリル、
 p-ジイソプロピルアミノベンゾニトリルなどのニ
 トリル化合物が挙げられる。前記エステル化物を
 形成するアルコール成分としては、例えばメタノ
 ール、エタノール、エチレングリコール、β-メト
 キシエタノール、β-エトキシエタノール、β-ブ
 トキシエタノール、n-プロパノール、iso-プロパ
 ノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、n-アミ
 ルアルコール、iso-アミルアルコール、n-ヘキシ
 ルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルア

の(イ)成分と(ロ)成分とを併用することにより、
 はじめて(イ)成分及び(ロ)成分をそれぞれ単独で
 添加したのみでは得られない所期の効果が発揮さ
 れる。さらに、前記(イ)成分及び(ロ)成分ととも
 に、(ハ)成分と(ニ)成分とを併用することにより、
 一層その効果を助長させることができる。

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ、
 熱安定性や保存安定性を向上させるためのラジカ
 ル重合禁止剤、通常の染料や顔料、あるいは、光
 硬化部分と未硬化部分とを区別するための光照射
 により発色する発色系染料や退色系染料などの着
 色物質、可塑剤などの添加剤を添加することがで
 きる。

前記ラジカル重合禁止剤としては、例えば、p-
 メトキシフェノール、ヒドロキノン、ピロガロー
 ルナフチルアミン、t-ブチルカテコール、塩化第
 一銅、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メ
 チレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、
 2,2'-メチレンビス(2-メチル-6-t-ブチルフェ
 ノールなどが挙げられ、通常の染料や顔料などの

着色物質としては、例えば、フクシン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジェンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ビクトリアブルー、マラカイトグリーン、ペイシックブルー20、ダイヤモンドグリーンなどが挙げられる。

また、該発色系染料としては、ロイコ染料とハロゲン化合物との組合せがよく知られており、ロイコ染料としては、例えばトリス(4-ジメチルアミノフェニル)メタン【ロイコクリスタルバイオレット】、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン【ロイコマラカイトグリーン】

などが挙げられる。一方、ハロゲン化合物としては、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンゼン、臭化メチレン、トリブロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリスクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタ

いて現像処理を行い、未露光部を除去する。次いで、この現像処理により露出した金属面をエッチング又はめっき処理による公知の方法を用いて、金属の画像パターンを形成したのち、硬化レジスト画像を通常前記の現像処理で用いたアルカリ水溶液よりも、さらに強いアルカリ性の水溶液によって剥離させることにより、所望の印刷回路板を得ることができる。

なお、本発明の感光性樹脂組成物は、他に、印刷版の製造などにも使用できる。

発明の効果

本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤として、特定のベンゾインジアルキルエステル類と2,4,5-トリアリールイミダゾリ二量体とを併用することで、高感度となり、かつ感光性樹脂層と基板表面との密着性にも優れ、さらにテンティング膜強度も飛躍的に向上し、プリント配線板の製造などに使用されるレジスト材料として極めて効果的に用いることができる。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開

シヘキサクロエタンなどが挙げられる。

さらに、可塑剤などの添加剤としては、例えばジエチルフタレート、ジフェニルフタレートなどのフタル酸エステル系化合物、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールジアセテート、ポリエチレングリコールジメチルエーテルなどのポリエーテル系化合物、N,N-ジメチルスルホンアミドなどのスルホンアミド系化合物などが挙げられる。

本発明の感光性樹脂組成物は、印刷回路板作成用レジスト材料として、好適に用いられる。次に、その1例を示すと、まず該組成物を透明なフィル

ムなどの支持体上に塗布して感光性樹脂層を形成したのち、この感光性樹脂層を所望の画像を設けようとする基板表面に加熱圧着して積層する。この際の加熱温度は、通常40～160℃の範囲である。

次に、該感光性樹脂層に、マスクフィルムを介して活性光を照射して画像形成露光を行ったのち、支持体を剥離し、例えばアルカリ水溶液などを用

始剤として、前記成分とともに、さらに特定の構造を有するチオキサントン化合物とp-ジアルキルアミノ安息香酸誘導体とを併用して、4成分系とすることで、感度が飛躍的に向上する上、高解像度で、かつ保存安定性にも優れたものとなり、画像形成材料として使用した場合、低露光量においても安定したレジスト画像を得ることが可能である。

実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

第1表に示す感光性樹脂組成物の溶液を調製し、厚さ25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一に塗布し、95℃の乾燥機中で5分間乾燥して、厚さ50μmの感光性樹脂層を形成させた。

次に、該感光性樹脂層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に厚さ

40 μ mのポリエチレンフィルムを張り合せて積層フィルムを得たのち、この積層フィルムのポリエチレンフィルムを剥がしながら、該感光性樹脂層を銅張積層基板にホットロールラミネーターにより105℃でラミネートした。この積層体にネガフィルムを通して超高圧水銀灯（オーク製作所HWW-201KB）により、60mJ/cm²で露光し、次いでポリエチレンテフタレートフィルムを剥離したのち、1重量%炭酸ナトリウム水溶液を約70秒間スプレーし、未露光部分を溶解除去したところ、良好な画像（これをレジスト画像と称する）を得た。感度はコダック21段ステップタブレットNo.2を用いて6段目まで硬化膜が残っていた。このレジスト画像はライン/スペースが1/1のラインで50 μ mまで解像が可能であった。また、1本の独立したラインについては30 μ mのラインまで流れることなく良好な密着性を示した。テンティング性については、4mm ϕ のスルーホール径をもつ基板にラミネートし、上記を同様にして80mJ/cm²で露光し、上記と同一条件で現像した

ところ、破れやシワなどの異常は全く発生しなかったが、4回目の現像ではじめてシワが発生した。

実施例2～3

第1表に示す組成の感光性樹脂組成物の溶液を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。評価結果を第2表に示す。

比較例1～4

第1表に示す組成の感光性樹脂組成物の溶液を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。評価結果を第2表に示す。

実施例4

第1表に示す組成の感光性樹脂組成物の溶液を調製し、実施例1と同じ方法により積層フィルムを得た。次いで、同様にラミネート、露光したのち、1,1,1-トリクロロエタンで約100秒間スプレーし、同様にして評価を行った。その結果を第2表に示す。

比較例5

第1表に示す組成の感光性樹脂組成物の溶液を調製し、実施例4と同様に実施した。評価結果を第2表に示す。

第 1 表

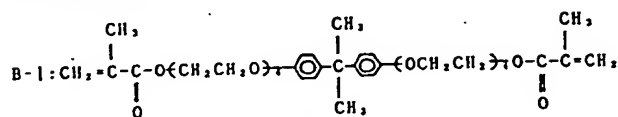
		感 光 性 樹 脂 組 成 物 溶 液 の 組 成									
		(A)バインダー ポリマー		(B)光重合性 モノマー		(C)光重合開始剤		そ の 他		溶 媒	
		種 類	(g)	種 類	(g)	種 類	(g)	種 類	(g)	種 類	(g)
実 施 例	1	A-1	52	B-1	30	C-1	5	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
				B-2	10	C-2	2				
	2	A-1	52	B-3	30	C-1	5	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
				B-4	10	C-2	2				
比 較 例	3	A-1	52	B-5	30	C-1	5	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
				B-2	10	C-2	2				
	4	A-2	50	B-1	30	C-1	5	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
				B-2	10	C-2	2				
比 較 例	1	A-1	52	B-1	30	ベンゾフェノン	6	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
				B-2	10	ミヒラーズケトン	0.15				
	2	A-1	52	B-1	30	C-2	2	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
				B-2	10	ミヒラーズケトン	0.15				
	3	A-1	52	B-1	30	C-1	5	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
比 較 例	4	A-1	52	B-1	30	C-2	2	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
				B-2	10						
	5	A-2	50	B-1	30	C-2	2	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
				B-2	10	ミヒラーズケトン	0.15				

〔注〕

A-1: MMA73重量%とn-BA5重量%とMMA22重量%

との3元共重合体、重量平均分子量12万

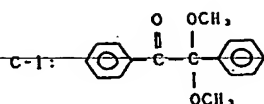
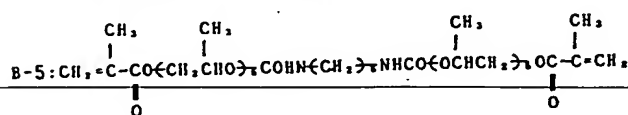
A-2: MMA重合体



〔新中村化学(株)製、BPE-500〕

B-3: トリメチロールプロパントリアクリレート

B-4: テトラエチレングリコールジアクリレート



C-2: 2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイ

ミダゾリル二量体

実施例5

第3表に示す感光性樹脂組成物の溶液を調製し、厚さ25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一に塗布したのち、これを95 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥機中で3分間乾燥して、厚さ30 μm の感光性樹脂層を形成した。

次に、該感光性樹脂層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に厚さ40 μm のポリエチレンフィルムを張り合せて積層フィルムを得た。この積層フィルムを実施例1と同様にラミネートしたのち、40 mJ/cm^2 で露光し、1重量%炭酸ナトリウム水溶液で約40秒間現像したところ、良好な画像を得た。感度はコダック21段ステップタブレットNo.2を用いて8段目まで硬化膜が残っていた。

このレジスト画像は、ライン/スペースが1/1のラインで40 μm まで解像が可能であった。また1本の独立したラインについては、30 μm のラインまで流れることなく良好な密着性を示した。

次に塩化第二銅エッチング液(50 $^{\circ}\text{C}$)でエッチ

	実 施 例				比 較 例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
感 度 ¹⁾	6	6	6	6	5	5	4	4	4
密着性(μm) ²⁾	30	30	30	30	60	60	50	50	60
テンティング性 ³⁾	4	4	4	4	2	3	2	4	2

〔注〕

1) コダック21段ステップタブレットNo.2を通して、60 mJ/cm^2 で露光(超高压水銀灯)し、現像したのちの硬化膜に残っている段数。

2) 1)と同条件のときに、一本独立したラインが、断線、蛇行、欠けなどがなく、保持されている最小ライン巾(μm)。

3) テンティング膜強度の加速テスト

スルーホール径4 mm の基板にラミネートし、80 mJ/cm^2 で露光したのち、テンティング膜にシワが発生するまで現像をくり返す。そのシワが発生するまでの現像回数。

ングしたところ、エッチング液によるしみ込みもなく、シャープな銅ラインが形成できた。さらに保存安定性テストとして、該積層フィルムを50 $^{\circ}\text{C}$ 、45%RHに3日間放置したのち、同様の評価を行ったところ、感度の低下は見られず、その他の性能にも変化はなかった。また、該積層フィルムを銅張積層板にラミネートし、次いで35 $^{\circ}\text{C}$ 、65%RHに3日間放置したのち、露光現像し評価したところ、この場合にも性能には変化は見られなかった。

さらに、実施例1と同様の方法で、感光性樹脂層の厚みが50 μm の積層フィルムを作成し、テンティング性の評価を行ったところ、4回目の現像ではじめてシワの発生が見られた。

実施例6～9

第3表に示す組成の感光性樹脂組成物の溶液を用いた以外は、実施例5と全く同様に実施した。評価結果を第4表に示す。

比較例6

第3表に示す組成の感光性樹脂組成物の溶液を

調製し、実施例5と同様に、感光性積層フィルムを作成し、同様に評価を行ったところ、感度はコダック21段ステップタブレットNo.2で、5段と低かった。また、1本の独立ラインについても、50 μ m以下のラインが流れ、良好な密着性が得られたのは60 μ mにすぎなかった。さらに感光性積層フィルムの保存安定性テストについては、50℃保存テストでは1段の感度低下、ラミネート後の35℃、65%RH保存テストでは、1～2段の感度低下が見られた。また、テンディング性の評価では、2回目の現象でシワの発生が見られた。

比較例7、8

第3表に示す組成の感光性樹脂組成物の溶液を用いた以外は、実施例5と同様に実施した。評価結果を第4表に示す。

実施例10

第3表に示す組成の感光性樹脂組成物の溶液を調製し、実施例5と同じ方法により積層フィルムを得た。次に、同様にラミネート露光したのち、

1,1,1-トリクロロエタンで約60秒間スプレーし、以下、同様の評価を行った。その結果を第4表に示す。

比較例9

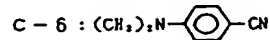
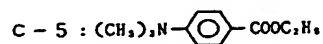
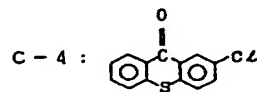
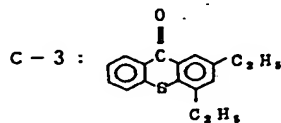
第3表に示す組成の感光性樹脂組成物の溶液を用いた以外は、実施例10と同様に実施した。評価結果を第4表に示す。

第 3 表

		感光性樹脂組成物溶液の組成									
		(A)バインダー ポリマー		(B)光重合性 モノマー		(C)光重合開始剤		その他		溶媒	
		種 類	(g)	種 類	(g)	種 類	(g)	種 類	(g)	種 類	(g)
実 施 例	5	A-1	52	B-1 B-2	30 10	C-1 C-2 C-3 C-5	3 2 1 3	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
	6	A-1	52	B-3 B-4	30 10	C-1 C-2 C-3 C-5	3 2 1 3	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
	7	A-1	52	B-1 B-2	30 10	C-1 C-2 C-3 C-6	3 2 1 3	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
	8	A-1	52	B-5 B-2	30 10	C-1 C-2 C-3 C-5	3 2 1 3	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
	9	A-1	52	B-5 B-2	30 10	C-1 C-2 C-4 C-5	3 2 1 3	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
	10	A-2	50	B-1 B-2	30 10	C-1 C-2 C-3 C-5	3 2 1 3	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150

		感光性樹脂組成物の溶液の組成									
		(A)バインダー ポリマー		(B)光重合性 モノマー		(C)光重合開始剤		その他		溶媒	
		種類	(g)	種類	(g)	種類	(g)	種類	(g)	種類	(g)
比較例	6	A-1	52	B-1	30	ベンゾフェノン	5	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
				B-2	10	ミヒラーズケトン	1				
	7	A-1	52	B-1	30	C-1	1	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
				B-2	10	C-5	4				
	8	A-1	52	B-1	30	C-2	2	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
				B-2	10	C-3	1				
						C-5	3				
	9	A-2	50	B-1	30	C-2	2	マラカイトグリーン	0.1	メチルエチルケトン	150
			B-2	10	C-3	1					
					C-5	3					

[注]



A-1、A-2、B-1、B-2、B-3、B-5、
C-1及びC-2は第1表と同じ意味をもつ。

第 4 表

	実施例						比較例			
	5	6	7	8	9	10	6	7	8	9
感 度 ¹⁾	8	8	8	8	8	7	5	6	7	5
解像度 (μm) ²⁾	40	40	40	40	40	40	40	40	60	40
密着性 (μm) ³⁾	30	30	30	30	30	30	60	50	30	60
保存安定性 A ⁴⁾	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1	-1
保存安定性 B ⁴⁾	0	0	0	0	0	0	-2	-2	-2	-1
テンティング性 ⁵⁾	4	4	4	4	4	4	2	2	4	4

[注]

1) コダック 21 段ステップタブレット No.2 を通して超高压水銀灯で $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 露光し、現像したのちの硬化膜の残っている段数。

2) 1) と同条件で現像した際、ライン/スペース = 1/1 の解像度テストパターンでレジスト画像がシャープに得られている最小値 (μm)。

3) 1) と同条件で現像した際、1 本の独立したレジストラインが、断線、蛇行、欠けなどがなく保持されている最小ライン巾 (μm)。

4) 感光性積層フィルムを 50°C 45% RH で 7 日間保存したのち、1) と同様に感度を評価し、保存前と後で低下した感度の段数。

5) 感光性積層フィルムを銅張積層板にラミネートし、 30°C 65% RH で 7 日間保存したのち、1) と同様に感度を評価し、保存前と後で低下した感度の段数。

6) 感光性積層フィルム (感光性層の厚み $50\mu\text{m}$) をスルーホール径 4mm の基板にラミネートし、 $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光したのち、テンティング膜にシワが発生するまで現像をくり返す。そのシワが発生するまでの現像回数。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.